

특1998-071471

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>8</sup>  
C08L 79/08(11) 공개번호 특1998-071471  
(43) 공개일자 1998년10월26일

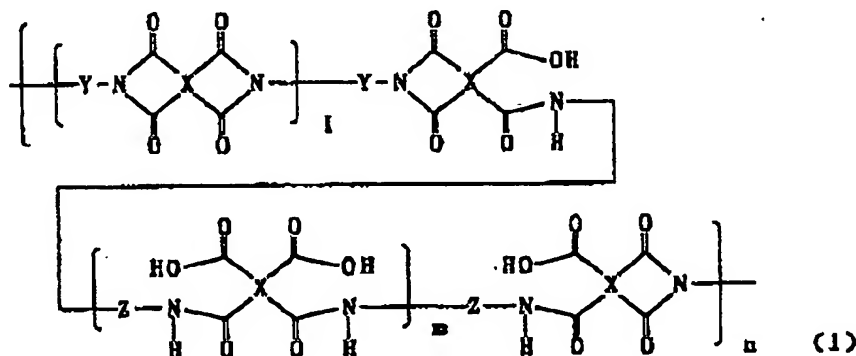
(21) 출원번호	특1998-004987
(22) 출원일자	1998년02월18일
(30) 우선권주장	9-33714 1997년02월18일 일본(JP)
(71) 출원인	신닛테쓰 가가쿠 가부시끼가이샤 야마토야 다카키 일본국 도오쿄도 주오구 신카와 2초메 31-1
(72) 발명자	토쿠히사 키와루 일본국 치바겐 키미츠시 야에하라 1398-1 토쿠미츠 아키라 일본국 치바겐 키사라즈시 기온 4초메 3-8 타카라베 이사루 일본국 치바겐 키미츠시 야에하라 1398-1-337
(74) 대리인	윤동열, 이선희

심사청구 : 없음

(54) 전자 재료용 수지 용액 조성물 및 이를 이용한 프론트 기판용 회로 보호막

## 요약

본 발명은 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민을 중축합시켜 이루어지는 이미드 부위 및 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민 이외의 방향족 디아민성분을 중부가시켜 이루어지는 아미드산 부위를 갖는, 하기 일반식 (1)



(상기 식에서 X는 방향족 테트라카르본산이무수물 잔기들, Y는 실록산디아민 잔기들, Z는 방향족 디아민 잔기들, 1 및 m은 각각 독립적으로 정수들, n은 1이상의 수를 나타낸다)으로 표현되는 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 100중량부와, 예컨대 수지 1~50중량부를 유기 용매에 용해하여 이루어지는 전자 재료용 수지 용액 조성물으로서, 보존 안정성이 뛰어나며 비교적 저온 경화가 가능하고 경화 후의 내열성, 고주파 특성, 내약품성 및 응력 완화 특성 등의 균형이 뛰어난 경화물용 제공한다.

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 프론트 기판 등의 배선 부품의 습간 절연막이나 표면 보호막, 혹은 반도체 패키지용

다이본알제, 액상 봉지제 그 외의 전자 재료용 내열 접착제 등에 이용할 수 있는 전자 재료용 수지 용액 조성물 및 이 전자 재료용 수지 용액 조성물을 이용하여 형성된 프린트 기판용 회로 보호막에 관한 것이다.

방향족 폴리이미드 와니스 또는 방향족 폴리이미드선구체(방향족 폴리이미드산)와니스를 전기 절연성 보호막(층간절연막 등)으로 이용하는 것은, 예를 들면 일본국 특허공개 소82-242383호 공보 등에 이미 여러 가지가 제안되어 있다. 이 경우, 방향족 폴리이미드는 대부분의 유기 용매에 용해되지 않으므로, 용제 가용성이 비교적 뛰어난 폴리이미드의 선구체인 폴리이미드산와니스가 사용되는 경우가 많다. 하지만 방향족 폴리이미드산와니스는 기판 등에 도포하여 용제를 제거한 후, 최종적인 이미드화 반응을 완결시키기 위해 250℃ 이상의 고온에서 장시간의 경화 처리가 필요하게 되므로, 경화 설비, 작업성 및 생산성의 면에서 문제가 있었다. 또 프린트 기판 등의 보호막에 폴리이미드산와니스를 이용하는 경우에는 고온에서의 열처리로 인해 등박 회로 표면에 산화막이 생겨, 신뢰성을 저하시키는 원인이 되기도 하였다.

한편, 주사술(主鎖) 중에 에테르, 술폰, 케톤 등의 화학 구조를 도입하여 용제 용해성을 개량한 방향족 폴리이미드산와니스도, 유기 용제중의 수지 농도는 도포 특성 등에 있어서의 제한 때문에 많아 수지농도가 20% 정도인 것 밖에 사용할 수 없고, 막을 두껍게 도포할 필요가 있는 경우에는 한 번의 처리로 충분한 두께의 막을 얻을 수 없다는 문제가 있었다.

이와 같은 경화 온도나 용제 가용성의 문제를 해결하기 위한 수법으로서, 실록산디아민을 공중합에 의해 폴리머주사술 중에 도입한 폴리이미드, 폴리이미드산이 제안되고(일본국 특허공개 소57-143328호 공보, 특허공개 소58-13831호 공보), 실록산디아민의 공중합비에 따라 경화 온도와 용제 가용성의 개선 방법이 도모되고는 있지만, 역으로 내용제성(耐溶劑性)이 저하한다는 문제점이 발생하였다.

특히 실록산디아민 공중합비가 높은 실록산폴리이미드 수지는 N, N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용제, 디글라임(diglyme; diethyleneglycol dimethylether) 등의 그라임계 용제는 물론, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 변용 케톤계 용매에 대한 내용제성이 낮고, 용도가 한정된다는 결점을 가지고 있었다.

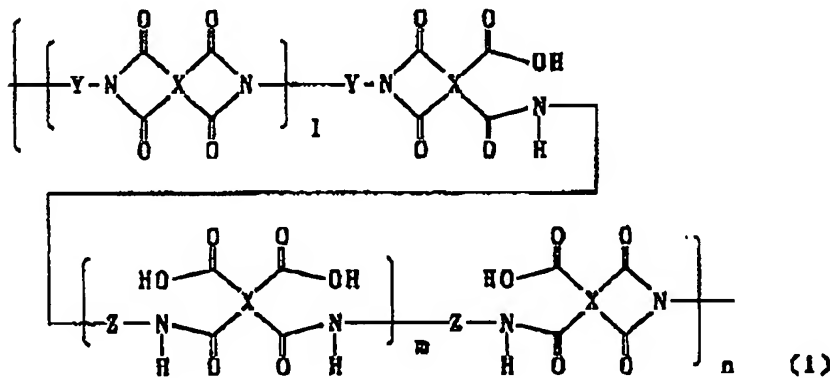
더욱이 말단에 아미노알킬 구조를 갖는 변용 실록산디아민을 이용한 폴리이미드산와니스는 와니스 안으로 수분이 흡습됨으로 인해 용이하게 가수분해되기 쉽고, 보존중에 점도가 저하한다는 문제점이 있었다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명자들은 상기 과제에 대해 예의 검토를 거듭한 결과, 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민으로 이루어지는 이미드 부위 및 방향족 테트라카르본산이무수물과 방향족 디아민으로 이루어지는 아미드산 부위를 갖는 폴리이미드아미드산 공중합 수지 및 에폭시 수지를, 유기 용매에 균일하게 용해시켜 이루어지는 수지 용액 조성물이 상기 과제를 달성할 수 있다는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

따라서 본 발명의 목적은 보존 안정성이 뛰어나고 비교적 저온 경화가 가능하며 경화 후의 내열성, 고주파 특성, 내약품성 및 용력 완화 특성 등의 균형이 뛰어난 경화물을 공급하는 전자 재료용 수지 용액 조성물 및 이를 이용한 프린트 기판용 회로 보호막을 제공하는데 있다.

즉 본 발명에 의하면, 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민을 중축합시켜서 이루어지는 이미드 부위 및 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민 이외의 방향족 디아민성분을 중부가시켜서 이루어지는 아미드산 부위를 갖는 하기 일반식 (1)



(상기 식에서, X는 방향족 테트라카르본산이무수물잔기들, Y는 실록산디아민잔기들, Z는 방향족 디아민잔기들, 1과 m은 각각 독립적으로 정수들, n은 1 이상의 수를 나타낸다)으로 표현되는 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 100중량부와, 에폭시 수지 1~50중량부를, 유기 용매에 용해해서 이루어지는 전자 재료용 수지 용액 조성물이 제공된다.

또 본 발명에 의하면 이와 같은 수지 용액 조성물에 의해 형성된 프린트 기판용 회로 보호막이 제공된다.

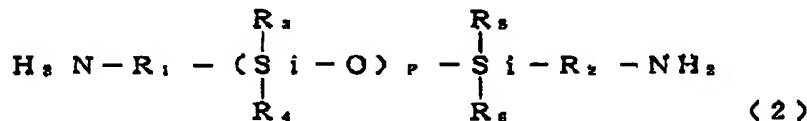
#### 발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명에서 사용하는 방향족 테트라카르본산이무수물이란, 카르본산기가 방향족에 결합한 화합물을 말한다. 방향족 테트라카르본산이무수물의 예를 들면, 피로엘리트산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산이무수물, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르본산이무수물, 나프탈렌-2,3,8,7-테트라카르본산이무수물, 나프탈렌-1,2,5,8-테트라카르본산이무수물, 나프탈렌-1,2,4,5-테트라카르본산이무수물, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산이무수물, 나프탈렌-1,2,6,7-테트라카르본산이무수물, 2,6-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산이무수물, 2,7-디클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산이무수물, 2,3,8,7-테트라클로로나프탈렌-1,4,5,8-테트라카르본산이무수물, 1,4,5,8-테트라클로로나프탈렌-2,3,8,7-테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-p-테르페닐테트라카르본산이무수물, 2,2',3,3'-p-테르페닐테트라카르본산이무수물, 2,3,3',4'-p-테르페닐테트라카르본산이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)-프로판이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-프로판이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테라이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에탄이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에탄이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)술폰이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄이무수물, 페릴렌-2,3,8,9-테트라카르본산이무수물, 페릴렌-3,4,9,10-테트라카르본산이무수물, 페릴렌-4,5,10,11-테트라카르본산이무수물, 페릴렌-5,6,11,12-테트라카르본산이무수물, 페난트렌-1,2,7,8-테트라카르본산이무수물, 페난트렌-1,2,8,7-테트라카르본산이무수물, 페난트렌-1,2,8,10-테트라카르본산이무수물, 피라진-2,3,5,8-테트라카르본산이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르본산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 또 2종 이상을 병용하여도 된다. 이들 중에서, 특히 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물이, 상기 실록산폴리이미드아미드산 공중합수지의 유기 용매에 대한 용해성 및 구리연과의 밀착성이 뛰어나므로 바람직하게 사용된다.

또 본 발명에서 방향족 테트라카르본산이무수물과 함께 사용하는 디아민성분은, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지중의 이미드 부위를 형성시키기 위해서는 실록산디아민을 사용하고, 폴리이미드아미드산 공중합 수지중의 아미드산 부위를 형성시키기 위해서는 방향족 디아민을 사용한다.

본 발명에서 사용하는 실록산디아민은, 하기의 일반식 (2)



(상기 식에서,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 2가 탄화수소기름,  $\text{R}_3\sim\text{R}_6$ 은 각각 탄소 수가 1~6인 탄화수소기름,  $p$ 는 1~30의 정수(整数)를 나타낸다)으로 표현되는 것이 바람직하다.

상기 일반식 (2)에서,  $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 각각 탄소 수가 3~5인 복수의 메틸렌기 또는 페닐렌기인 것이 바람직하며,  $\text{R}_3\sim\text{R}_6$ 은 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 페닐기인 것이 바람직하며, 평균 반복 단위( $p$ )는 1~20의 정수인 것이 바람직하다.

특히 본 발명의 수지 용액 조성물을 프린트 기판용 회로 보호막에 사용하는 경우에는, 일반식 (2)으로 표현되는 실록산디아민의 평균 반복 단위( $p$ )는 1~12인 것이 바람직하고, 이 평균 반복 단위( $p$ )가 12를 초과하면 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 구리나 폴리이미드 등의 기재(基材)에 대한 접착력이 저하한다.

실록산디아민의 구체적인 화합물로서는, 예를 들면,  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(2-아미노에틸)폴리디메틸실록산,  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산,  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(4-아미노페닐)폴리디메틸실록산,  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리디페닐실록산,  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리메틸페닐실록산 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지에 있어서의, 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민이 부가에 의해 형성되는 이미드 부위는, 실질적으로 안정된 이미드를 형성하고 있는 것이 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 방향족 디아민이란, 아미노기가 방향족에 결합하여 있는 화합물을 말한다. 방향족 디아민의 예를 들면, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,6-디메틸-m-페닐렌디아민, 2,5-디메틸-p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노메시틸렌, 4,4'-메틸렌-디-o-톨루이딘, 4,4'-메틸렌-디-2,6-크실리딘, 2,4-톨루엔디아민, m-페닐렌-디아민, p-페닐렌-디아민, 4,4'-디아미노-디페닐프로판, 3,3'-디아미노-디페닐프로판, 4,4'-디아미노-디페닐에탄, 3,3'-디아미노-디페닐에탄, 4,4'-디아미노-디페닐에탄, 3,3'-디아미노-디페닐메탄, 4,4'-디아미노-디페닐메탄, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-디아미노-디페닐설파이드, 3,3'-디아미노-디페닐설파이드, 4,4'-디아미노-디페닐술폰, 3,3'-디아미노-디페닐술폰, 4,4'-디아미노-디페닐에테르, 3,3'-디아미노-디페닐에테르, 벤지딘, 3,3'-디아미노-비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노-비페닐, 3,3'-디메톡시-벤지딘, 4,4'-디아미노-p-테르페닐, 3,3'-디아미노-p-테르페닐, 1,5-디아미노-나프탈렌, 2,6-디아미노-나프탈렌, 2,4-디아미노-톨루엔, m-크실렌-2,5-디아민, p-크실렌-2,5-디아민, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 되고, 또 2종 이상을 병용하여도 된다. 이들 중에서, 특히 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판이, 상기 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 유기 용매에 대한 용해성 등이 뛰어나므로 바람직하다.

본 발명의 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지는, 용상의 종속함께 중량비의 경우와 마찬가지로 모노머 성분의 몰비를 조절함으로써 분자량을 제어할 수 있다. 구체적으로는 모든 방향족 테트라카르본산이무수물 1몰에 대해, 0.8~1.2몰의 디아민을 사용하는 것이 바람직하다. 이 몰비가 0.8보다 적거나, 1.2보다 커지면 저분자량의 것밖에 얻을 수 없고, 충분한 내열성도 얻을 수 없다. 더욱 바람직하게는 방향족 테트라카르본산이무수물 1몰에 대해 0.95~1.05몰의 몰비를 갖는 디아민을 사용하는 것이 바람직하며, 가장 바람직

하계는 0.98~1.02몰의 몰비를 갖는 디아민을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 실록산디아민과 방향족 디아민의 몰비는 30/70~99/1, 특히 50/50~99/1인 것이 바람직하다. 이 몰비가 30/70보다 작으면 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 용제 가용성이나 경화 수지의 용액 완화 특성이 악화되고, 99/1을 넘으면 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 에폭시 수지와와의 반응점이 적어져, 경화 수지의 내약품성이 저하하게 된다.

특히 본 발명의 수지 용액 조성물을 프린트 기판용 회로 보호막에 사용하는 경우, 실록산디아민과 방향족 디아민의 몰비는 70/30~99/1인 것이 바람직하다. 이 몰비가 30/70보다 작으면 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 경화 수지의 용액 완화 특성이 악화되고, 필적서블 프린트기판의 컬(curling)성이 악화된다. 또 99/1을 넘으면 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 에폭시 수지와와의 반응점이 적어져 경화 수지의 내약품성이 저하하게 된다.

본 발명에서 사용하는 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지는 그 분자량의 기준으로써, 대수 점도가 0.08~1.2인 것이 바람직하다. 대수 점도는 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지를 메틸디그라임에 균일하게 용해하여, 농도가 0.5g/100ml인 용액을 조제하고, 우베로데(Ubbelohde) 점도계로 그 용액의 점도 및 메틸디그라임의 점도를 30℃에서 측정하여, 하기 식으로 산출한 것이다.

대수 점도 = { ln (용액 점도 / 용매 점도) } / 용액 농도

실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 대수 점도가 0.08보다 낮으면 경화 수지의 내약품성, 내열성이 악화되고, 1.2를 넘으면 수지 용액 조성물의 농도가 너무 높아져 작업성이 저하하게 된다.

본 발명에 있어서, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지와 배합하는 에폭시 수지는 특히 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 당량이 100~5,000 특히 100~1,000정도인 액상 또는 분말상의 에폭시 수지가 바람직하다. 에폭시 수지의 구체적인 예로서는, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 플루오렌비스페놀, 4,4'-디히드록시비페놀, 2,2'-디히드록시비페놀, 히드로퀴논, 레조린 등의 페놀류, 트리스-(4-히드록시페닐)에탄, 페놀노볼락(phenol novolak), o-크레졸노볼락 등 3가 이상의 페놀류, 또는 테트라브로모비스페놀A, 브로모페놀노볼락 등의 할로겐화비스페놀류에서 유도되는 글리시딜에테르화합물 등을 들 수 있다. 이것들은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다. 수지 용액 조성물의 안정성을 위해, 또 저탄성률로 용액 완화 특성을 갖는 경화물을 얻기 위해서는 에폭시 당량이 비교적 큰 2 기능형(bifunctional) 비스페놀형에폭시 수지가 바람직하다.

에폭시 수지의 배합량은 실록산폴리이미드폴리아미드산 공중합 수지 100중량부에 대해 1~50중량부일 것을 요하며, 바람직하게는 3~30중량부이다. 에폭시 수지의 배합량이 50중량부를 넘으면 경화 수지의 용액완화 특성이나 내열성 등이 저하하고, 또 1중량부보다 적으면 내약품성이 악화한다.

또 본 발명에서는 필요에 따라 상기 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 및 에폭시 수지 외에 경화 촉진제를 목적으로 에폭시 수지경화제를 배합할 수도 있다.

본 발명에서 사용되는 유기 용매는 특히 한정되는 것은 아니지만, 본 수지 조성물을 균일하게 용해할 수 있는 것이라면 단독이어도 좋고, 2종 이상을 병용한 배합용매이어도 된다. 예를 들면 페놀계 용매와, 피콜리딘계 용매, 아세트아미드계 용매 등의 아미드계 용매와, 디옥산, 트리옥산 등의 옥산계 용매와, 시클로헥산 등의 케톤계 용매와, 디그라임, 트리글라임(triglyme; triethyleneglycol dimethyl ether) 등의 그라임계 용매 등을 들 수 있다. 또 필요에 따라 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매나, 헥산, 데칸 등의 지방족탄화수소계 용매 등을 균일하게 용해할 수 있는 범위에서 혼합하여 사용할 수도 있다. 유기 용매의 양은, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 및 에폭시 수지의 합계량을 고휘분의 양으로 했을 때, 고휘분과 용매의 중량비(고형분/용매)가 (20~80)/(80~20) 이고, 바람직하게는 (40~70)/(60~30)이다. 용매비가 80을 넘으면 충분한 두께의 경화물을 얻는 것이 힘들어지고, 용매비가 20보다 적으면 수지 용액 조성물의 점도가 너무 높아져 작업성이 저하하게 된다.

본 발명의 수지 용액 조성물은 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

먼저, 미리 실록산디아민에 대해 과일량의 방향족 테트라카르보산이무수물을 유기 용매중에 용해 또는 현탁시켜 두고, 실록산디아민을 서서히 첨가한다. 혼합물은 실온 부근의 온도에서 2~3시간 교반(攪拌)한 뒤, 이미드화가 진행될 수 있는 온도에서 축합수(縮合水)를 제거하면서 10~24시간 중합과 이미드화를 시행하여, 말단에 산수수물을 갖는 실록산폴리이미드올리고머를 얻는다. 이미드화는 통상 150~300℃의 범위에서 행해진다. 실록산폴리이미드올리고머의 이미드화율(%)은, 적외선흡수스펙트럼 분석법으로 측정하여 실질적으로 100%이고, 아미드산 부위가 없는 것이 바람직하다. 계속해서 실온 부근까지 반응 혼합물을 냉각시킨 후, 산수수물과 전체 디아민성분이 거의 같은 양의 용액이 되도록 방향족 디아민을 첨가하고, 이미드화가 진행하지 않는 온도에서 반응시켜 실록산폴리이미드폴리아미드산 공중합 수지 용액을 얻는다. 계속해서 폴리아미드폴리아미드산 공중합 수지 용액에 에폭시 수지를 균일하게 용해시킴으로써 본 발명의 수지 용액 조성물을 얻는다.

이때 반응에 사용되는 유기 용매는 특히 한정되는 것은 아니며, 상기 유기 극성 용매를 사용하는 것으로 충분하다. 그러나, 반응 시간의 단축 및 용매 산란의 방지를 위하여 비등점이 150℃이상인 것이 좋고, 특히 200℃ 이상인 유기 극성 용매(예를 들면, 트리글라임 등)가 가장 바람직하다.

본 발명의 수지 용액 조성물에는, 상기 각 성분 이외에 필요에 따라 종래부터 공지된 경화촉진제, 커블링제, 충전제, 안료, 텍스트로피성 부여제, 소포제 등을 적당히 배합해도 좋다.

(실시예)

이하, 실시예에 따라 본 발명을 상세히 설명하겠다. 또한 수지 용액 조성물의 특성 평가는 하기 사항 및 평가 방법에 따라 행하였다.

[합합 베스에 있어서의 내열성]

두께가 18㎜인 동박(미쯔이인조쿠 가부시끼가이샤 제품인 0.5온스 압연박)의 거친 표면에, 열처리후의 막

두께가 15~20 $\mu$ m로 되도록 각 조성으로 조제한 수지 용액 조성물을 캐스팅하고, 130℃에서 15분간 예비 건조한 후, 180℃에서 30분간 열처리하여 코팅막을 작성한다. 1cm×2cm의 코팅된 박을 제작하고, 300℃로 조정한 용융 탭납 베스에 60초간 침지(浸漬)하여, ○는 피막의 동표면으로부터의 박리나 피막 외관상에 변화가 없는 것, ×는 박리나 피막 외관상에 변화가 생긴 것을 기준으로 하여 탭납의 내열성을 평가하였다.

#### [탄성률]

두께가 35 $\mu$ m인 동박(미쯔이인조쿠 가부시끼가이샤 제품인 1온스 압연박)에, 열처리후의 막 두께가 15~20 $\mu$ m로 되도록 각 조성으로 조제한 수지 용액 조성물을 캐스팅하여, 130℃에서 15분간 예비 건조한 후, 180℃에서 30분간 열처리하여 코팅막을 제작한다. 코팅막이 형성된 동박은 에칭액에 의해 완전히 동을 제거한 뒤, 12.5cm×20cm의 피막 시험편을 제작하고, 인장 시험기(도요세이키 가부시끼가이샤 제품, STROGRAPH-R1)에 부착하여, 하중 100kg 하에서 5mm/min의 인장 속도로 탄성률을 측정하였다.

#### [대수 점도]

실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 분자량의 기준으로서의 대수 점도는, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지를 디그라임에 균일하게 용해하여, 농도가 0.5g/100ml인 용액을 조제하고, 우베로데형 점도계에 의해 그 용액의 점도 및 디그라임의 점도를 30℃에서 측정하여, 하기 식으로 산출하였다.

$$\text{대수 점도} = \{ \ln (\text{용액 점도} / \text{용매 점도}) \} / \text{용액 농도}$$

#### [용액 점도]

각 조성으로 조제한 수지 용액 조성물의 점도는, 8형 점도계로 25℃에서 측정하였다.

#### [아세톤 가용분]

두께가 35 $\mu$ m인 동박(미쯔이인조쿠 가부시끼가이샤 제품, 1온스 압연박)에 열처리 후의 막 두께가 15~20 $\mu$ m로 되도록 각 조성으로 조제한 수지 용액 조성물을 캐스팅하여, 130℃에서 15분간 예비 건조한 후, 180℃에서 30분간 열처리하여 코팅막을 제작하였다. 코팅막이 형성된 동박은 에칭액으로 완전히 동을 제거한 후, 10cm×10cm의 피막을 제작하고, 25℃의 아세톤 용액에 30분간 침지하여, 피막의 중량 감소량을 아세톤 가용분(可溶分)으로 하였다.

#### [유전률]

두께가 35 $\mu$ m인 동박(미쯔이인조쿠 가부시끼가이샤 제품, 1온스 압연박)의 거친 표면에, 열처리후의 막 두께가 40~50 $\mu$ m로 되도록 각 조성으로 조제한 수지 용액 조성물을 캐스팅하여, 130℃에서 15분간 예비 건조한 후, 180℃에서 30분간 열처리하여 코팅막을 제작하였다. 제작한 코팅막 위에, 상기와 동일한 종류의 동박의 거친 표면을 온도 200℃, 압력 40kgf/cm<sup>2</sup>로 1시간 열압착함으로써 양면 동부착 적층판을 제작하였다. 계속해서, IPC-TM650.2.5.5A 규격에 따라 양면 동부착 적층판을 회로 가공하여 유전률 측정용 시험편을 제작하고, 임피던스 에너지라이저에 부착하여, 1Mhz의 유전률을 측정하였다.

#### [보호막 특성]

JIS-C5016에 준거하여 무점착제 동부착 적층판(신닛테츠가가쿠 가부시끼가이샤 제품 상품명 : 에스파빅스 SC18-40-00ME)에 회로 가공을 시행한 배선부재(FPC : Flexible Print Circuit)상에, 열처리 후의 막 두께가 20 $\mu$ m로 되도록 조성을 조정한 수지 용액 조성물을 캐스팅하고, 130℃에서 15분간 예비 건조한 후, 180℃에서 30분간 열처리하여 코팅막을 작성하였다.

#### (1) 컵(Curling)성

코팅막을 형성한 FPC 시험편의 뒤들림의 곡률 반경을 측정하여, 컵성의 평가를 행하였다.

#### (2) 밀착성

크로스-컷 테스트(점착 테이프에 의한 박리)에 의해 코팅막과 FPC 동박간의 밀착력을 조사하여 평가하였다.

#### (3) 내 IPA (2-프로판올)성

코팅막을 형성한 FPC 시험편을 25℃의 2-프로판올에 5분간 침지하고, 끌어 올린 후에 눈으로 보아 외관의 변화를 관찰하여, ○는 코팅막의 용해, 팽윤 및 팽창 등이 관찰되지 않는 것, ×는 도포막의 용해, 팽윤 및 팽창 등이 관찰되는 것으로 평가하였다.

또한 비교예 9에서는 상기 탭납 베스에 있어서의 내열성, 탄성률, 아세톤 가용분, 유전률 및 보호막 특성 에 관한 열처리를, 80℃에서 5분간(예비건조), 180℃에서 2분간, 200℃에서 2분간 및 270℃에서 2분간의 조건에서 시행하였다.

#### 제조예 1

교반기 및 질소 도입관을 구비한 Dean-Shyurark형 반응기에, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물 39.6g(0.110mol)과 트리그라임 118g을 넣고, 질소분위기하에서  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산 71.4g( $p=8$ , 0.093mol)을 적하 깔대기(dropping funnel)를 이용하여 적하시키고, 실온에서 약 2시간 교반하였다. 계속해서 이 반응 용액을 질소 분위기하에서 190℃로 가열하여, 물을 제거하면서 15분간 가열 교반하였다. 계속해서 이 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 7.1g(0.017mol)을 첨가하여, 질소 분위기하에 실온에서 교반하면서, 이 반응 용액을 실온에서 약 5시간 교반하고, 고형분 농도 51중량부의 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액을 얻었다. 얻어진 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 대수 점도(온도 30℃, 농도 0.5g/100ml)는 0.26이었다.

#### 제조예 2

교반기, 질소 도입관을 구비한 Dean-Shyurark형의 반응기에 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물 39.6g(0.110mol)과 트리그라임 120g을 넣고, 질소 분위기하에서  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산 78.3g( $p=8$ , 0.099mol)을 적하 깔대기를 이용하여 적하시키고, 실온에서 약 2시간 교반하였다. 계속해서 이 반응 용액을 질소 분위기하에 있어서 190°C로 가열하여, 물을 제거하면서 15분간 가열 교반하였다. 계속해서 이 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 4.5g(0.011mol)을 첨가하여, 질소 분위기하에 실온에서 교반하면서, 이 반응 용액을 실온에서 약 5시간 교반하고, 고형분 농도 51중량부의 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액을 얻었다. 얻어진 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 대수 점도(온도 30°C, 농도 0.5g/100ml)는 0.23이었다.

### 제조예 3

교반기, 질소 도입관을 구비한 반응기에 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물 39.6g(0.110mol)과 트리그라임 118g을 넣고, 질소 분위기하에서  $\omega$ ,  $\omega'$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산 71.4g( $p=8$ , 0.088mol)을 적하 깔대기를 이용하여 적하시키고, 실온에서 약 5시간 교반하였다. 계속해서 이 반응 용액에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 7.1g(0.017mol)을 첨가하여, 질소 분위기하에 실온에서 교반하면서, 이 반응 용액을 실온에서 약 5시간 교반하고, 고형분 농도 50중량부의 실록산폴리이미드산 공중합 수지 용액을 얻었다. 얻어진 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 대수 점도(온도 30°C, 농도 0.5g/100ml)는 0.27이었다.

### 제조예 4

교반기 및 질소 도입관을 구비한 반응기에 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰이무수물 39.6g(0.110mol)과 N-메틸-2-피롤리돈 339g을 넣고, 질소 분위기하 및 열을 냉각하에 교반하면서 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 45.2g(0.110mol)을 첨가하고, 얻어진 반응 용액을 계속해서 질소 분위기하에 실온에서 약 5시간 교반하고, 고형분 농도 20중량부의 폴리이미드산 수지 용액을 얻었다. 얻어진 폴리이미드산 수지의 대수 점도(온도 30°C, 농도 0.5g/100ml)는 1.5이었다.

### 실시에 1

500ml의 반응기에 제조예 1에서 얻은 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액 100g과 비스페놀 A형 에폭시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제품, 에포 도토(Epo Tohto) YD-011, 에폭시 당량=476) 4.1g을 넣고, 실온에서 균일해질 때까지 교반 혼합하여, 수지 용액 조성물을 얻었다. 이 수지 용액 조성물을 이용하여 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물은 1주일 실온에서 방치하더라도 균일한 용액의 상태, 점도를 유지하였다. 또 5°C이하의 상태에서 3개월간 방치하더라도 점도 변화는 거의 관찰되지 않았다.

### 실시에 2

500ml의 반응기에, 제조예 1에서 얻은 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액 100g과 비스페놀 A형 에폭시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제품, 에포 도토 YD-014, 에폭시 당량=956) 8.2g을 넣고, 실온에서 균일해질 때까지 교반 혼합하여, 수지 용액 조성물을 얻었다. 이 수지 용액 조성물을 이용하여 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물은 1주일 실온에서 방치하더라도 균일한 용액의 상태, 점도를 유지하였다. 또 5°C이하의 상태에서 3개월간 방치하더라도 점도 변화는 거의 관찰되지 않았다.

### 실시에 3

500ml의 반응기에 제조예 2에서 얻은 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액 100g과 비스페놀A형에폭시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제품, 에포 도토 YD-011, 에폭시당 양=476) 4.1g을 넣고, 실온에서 균일해질 때까지 교반 혼합하여, 수지 용액 조성물을 얻었다. 이 수지 용액 조성물을 이용하여 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물은 1주일 실온에서 방치하더라도 균일한 용액의 상태, 점도를 유지하였다. 또 5°C이하의 상태에서 3개월간 방치하더라도 점도 변화는 거의 관찰되지 않았다.

### 실시에 4

에폭시 수지로서 오르토크레졸노보락형 에폭시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제품, 에포 도토 YDCN-701P, 에폭시 당량=202) 2.0g을 사용한 이외는, 상기 실시에 1과 동일하게 하여 수지 용액 조성물을 얻었다. 이 수지 용액 조성물을 이용하여 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물은 1주일 실온에서 방치하더라도 균일한 용액의 상태, 점도를 유지하였다. 또 5°C이하의 상태에서 3개월간 방치하더라도 점도 변화는 거의 관찰되지 않았다.

### 비교예 1

에폭시 수지를 사용하지 않은 것 이외는 실시에 1과 동일하게 행하여, 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 그 결과, 이 수지 용액 조성물은 내약품성이 매우 나쁘고, 아세톤에 거의 완전히 용해하였다.

### 비교예 2

500ml의 반응기에, 제조예 3에서 얻은 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 용액 100g과 비스페놀A형 에폭시 수지(도토 가세이 가부시끼가이샤 제품, 에포 도토 YD-011, 에폭시 당량=476) 4.1g을 넣고, 실온에서 균일해질 때까지 교반 혼합하여, 수지 용액 조성물을 얻었다. 이 수지 용액 조성물을 이용하여 보존 안정성, 탄성률, 뒹남 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전율, 절성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물은 1주간 실온에서 방치한 바, 현저한 점도 저하를 보였다. 또 5°C이하의 상태에서도 현저한 점도 저하가 관찰되었다.

## 비교예 3

제조에 4에서 얻어진 수지 용액 조성물을 이용하여, 보존 안정성, 탄성률, 땀납 베스에 있어서의 내열성, 아세톤 가용분, 유전률, 결성, 밀착성 및 내IPA의 측정을 행하였다. 이 수지 용액 조성물을 도포한 FPC는 큰 결성을 보였다.

상기 실시예 및 비교예의 수지 용액 조성물의 배합 조성, 보존 안정성 시험, 탄성률 측정, 땀납 베스에 있어서의 내열 시험, 아세톤 가용분 측정, 유전률 측정 및 보호막 특성 평가 시험의 결과를 표 1에 나타낸다. 여기서 탄성률 측정, 아세톤 가용분 측정 및 유전률 측정은 수지 용액 조성물을 제조한 날[0day]에 측정하였고, 용액 점도 측정 및 땀납 베스에 있어서의 내열성은 수지 용액 조성물을 제조한 날[0day]과 90일간 5℃의 상태에서 보존한 후[90day]에 각각 측정하였다.

[표 1]

		실시예				비교예		
		2	3	4	1	2	3	
조성 (중량부)	중중합수지용액	100	100	100	100	100	100	100
	YD-011	4.1	0	4.1	0	0	4.1	0
	YD-014	0	8.2	0	0	0	0	0
	YDCN-701P	0	0	0	2.0	0	0	0
용액점도 [0 day] (poise)		134	272	98	128	110	182	280
용액점도 [90 day] (poise)		141	272	100	138	108	40	288
땀납 베스에 있어서의 내열성 [0 day]		○	○	○	○	○	○	○
땀납 베스에 있어서의 내열성 [90 day]		○	○	○	○	○	×	○
탄성률 (kgf/cm <sup>2</sup> )		38	37	19	40	27	37	310
아세톤 가용분 (wt%)		4	5	6	3.5	용해	3	0.6
유전률		3.2	3.2	3.2	3.1	3.2	3.2	3.6
결성 (mm)		없음	없음	없음	없음	없음	없음	15
밀착성 (%)		100	100	100	100	100	100	80
내IPA성		○	○	○	○	×	○	○

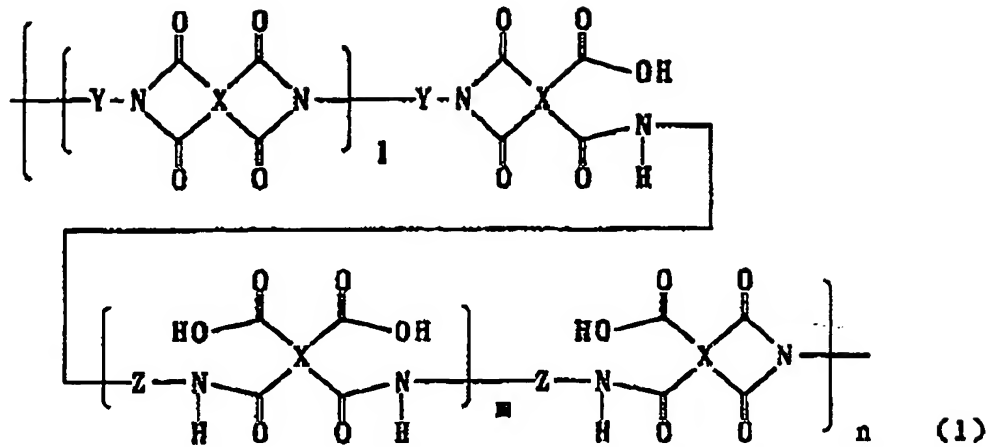
## 발명의 효과

본 발명의 전자 재료용 수지 용액 조성물은, 보존 안정성이 뛰어나고, 180℃ 이하의 저온 경화가 가능하며, 이것을 경화하면 내열성, 고주파특성, 내약품성, 응력완화특성 등이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있다. 따라서 본 발명의 전자 재료용 수지 용액 조성물은, 예를 들면 프린트 기판 등과 같은 배선부품의 종단 절연막이나 표면 보호막 혹은 반도체 패키징용 다이브딩제, 액상봉지제, 그 외의 전자 재료용 내열 접착제 등에 알맞게 사용될 수 있다.

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

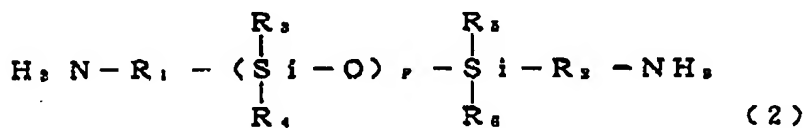
방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민을 중축합시켜 이루어지는 이미드 부위 및 방향족 테트라카르본산이무수물과 실록산디아민 이외의 방향족 디아민 성분을 중부가시켜 이루어지는 아미드산 부위를 갖는 하기 일반식 (1)



(상기 식에서, X는 방향족 테트라카르본산이무수물 잔기를 나타내며, Y는 실록산디아민 잔기를 나타내며, Z는 방향족 디아민 잔기를 나타내며, 1 및 n은 각각 독립적으로 정수를 나타내고, n은 1이상의 수를 나타낸다)으로 표현되는 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지 100중량부와, 에폭시 수지 1~50중량부를, 유기 용매에 용해하여 이루어지는 전자 재료용 수지 용액 조성물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 실록산디아민이 하기 일반식 (2)



(상기 식에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 2가의 탄화수소기를 나타내며, R<sub>3</sub>~R<sub>6</sub>은 각각 탄소수가 1~6인 탄화수소기를 나타내며, p는 1~30의 정수를 나타낸다)으로 표현되며, 이 실록산디아민과 방향족 디아민의 몰비가 30/70~99/1인 것을 특징으로 하는 전자 재료용 수지 용액 조성물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 일반식 (2)로 표현되는 실록산디아민의 평균 반복 단위(p)가 1~12이고, 또한 이 실록산디아민과 방향족 디아민의 몰비가 50/50~99/1인 것을 특징으로 하는 전자 재료용 수지 용액 조성물.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서, 실록산폴리이미드아미드산 공중합 수지의 대수 점도가 0.08~1.2인 것을 특징으로 하는 전자 재료용 수지 용액 조성물.

#### 청구항 5

일반식 (2)로 표현되는 실록산디아민의 평균 반복 단위(p)가 1~12이고, 또한 이 실록산디아민과 방향족 디아민의 몰비가 70/30~99/1인 청구항 2에 기재된 수지 용액 조성물에 의해 형성된 프린트 기판용 회로 보호막.